

# 塩素の簡易定量法

——有機化合物と共存する塩素，ならびに有機化合物中に成分として含まれる塩素を定量する新しい簡易な方法についての研究——

比 企 修

## I 有機化合物と共存する塩素の定量法

a 食品などに含まれる食塩を定量する必要から，従来いろいろな方法が考えられている。

### i) 乾式法

試料を，炭酸ナトリウムの水溶液と混和してのち熱し，焼いて有機化合物を分解し，塩素を残すというのであるが，脂質の多い試料では混和が困難である。その混合物を蒸発乾固し，電気炉中で約 500℃で焼いて灰化する。しかしこの灰化の際，塩素の一部が蒸散するおそれがあり，結果が過小に出ることが多い。

灰化したものを，水で抽出して，これに硝酸銀標準溶液の一定体積を加え，塩素を塩化銀として沈殿させ，残る銀を鉄みようばんを指示薬として，硫シアン化カリウム標準溶液で滴定する。

### ii) 湿式法

試料に硝酸銀標準溶液の一定体積を加え，さらに硝酸を加えて熱し有機物を分解させ，塩素を塩化銀として沈殿させ，残る銀を前法同様に滴定するのであるが，この方法では，着色があったり，浮遊物ができたりする上，沈殿している塩化銀のための吸着なども起こって，終結点がはっきりしないことがある。

b そこで筆者は，簡単でありかつ正確であろうと思われる方法を考案し，実験してみた。

その方法は，有機化合物を分解するのに，水酸化ナトリウムを加えた塩基性の液中で，過マンガン酸カリウムの固体を加え，湯浴上で熱す

るのである。

これによれば，温度はそう高くはならないし，酸性でもないから，塩素の蒸散はないとみてよい。また有機物の分解も完全に行なわれ，着色物や浮遊物も残らない。

その後，液を水で薄め，できている二酸化マンガンの沈殿をこし，十分に水洗して，沈殿に付いている塩素を洗い取り，ろ液と洗液とを合わせ，硝酸で中和したのち，液中の塩素を硝酸銀標準溶液で滴定するのである。

この際，指示薬にはクロム酸カリウムを用いるが，またジクロロフルオレセインを用いることもできる。

### c 予備の実験

まず，この方法がどれくらいの正確さをもっているかを調べるために，つぎのような実験を行なった。

すなわちでんぷんに食塩を混ぜ，それをこの方法で処理し，その結果を調べた。

100ml ビーカーに食塩0.05～0.10 gを精秤してとり，これにでんぷん約0.05 g，さらに分解に必要なと思われる量の2～3倍に当る過マンガン酸カリウム0.5 g，6 N水酸化ナトリウム溶液10mlを加え，湯浴上で40分間加熱する。冷却後，過剰の過マンガン酸カリウムを分解するために，ホルマリン溶液数滴を加える。数時間～一昼夜放置したのち，東洋ろ紙定性2号を用いてこし，紙上に残る二酸化マンガンの沈殿を十分水洗し，最後に吸引する。

液は無色透明である。これを硝酸で中和する。

これに指示薬として、3 Nクロム酸カリウム溶液、あるいはジクロロフルオレセイン 0.1 %アルコール溶液を加え、0.1 N硝酸銀標準溶液で滴定する。

このジクロロフルオレセインという指示薬に対する各種物質の影響をあらかじめ調べてみた。でんぷん、ホルマリン、カリウムイオン、マンガニオンなどはなんら影響はない。しかし、液が塩基性では、この指示薬は使えない。酸性では終結点が不鮮明であり、中性においても明瞭であることがわかった。したがって、この液を中和することに注意を要する。

#### d 結果の検討

指示薬 クロム酸カリウムの場合

用いた食塩	実験値 (食塩として)	誤差%
0.0922g	0.0922g	±0.0
0.0680	0.0676	-0.6
0.0667	0.0674	+1.3

指示薬 ジクロロフルオレセインの場合

用いた食塩	実験値 (食塩として)	誤差%
0.1230g	0.1212g	-1.5
0.0897	0.0888	-1.0
0.0795	0.0784	-1.4

一般に指示薬が、ジクロロフルオレセインのときの方が、値がやや低目に出るようであるが、この程度の誤差ならば十分実際に用いられ得るものと考えられる。

#### e 応 用

そこでこの方法を用いてしょうゆ中の食塩の定量を行なった。しょうゆ10ml/をとり、250mlメスフラスコで薄め、その10ml/をとって処理し、滴定する。そして結果を、しょうゆ100ml/中の食塩に換算する。

##### i) キッコーマンしょうゆ

(マンパック紙箱140ml/入りのもの)

誤差%

10回の平均 17.75 g -0.14~+0.96

##### ii) ヤマサしょうゆ

(びん 150ml/入りのもの)

10回の平均 18.16 g -0.28~+0.19

#### f 結果の確認

この結果を確かめるために、ハロゲンの絶対定量法であるカリウス法による実験を行なった。すなわち、ガラス封管中に、硝酸銀固体、0.5g濃硝酸40ml/を入れ、さらに、一端を封じた細いガラス管中に試料 1 ml/を取めたものを入れた後封じ、転倒混和する。その後、封管炉中で、約160℃に2時間熱し、冷却後、開封、内容物を取り出す。

沈殿は塩化銀であるから、これをガラス漏斗にこし取り、水洗、130℃の乾燥器中でし、冷後秤量する。

結果をしょうゆ100ml/中の食塩に換算する。

##### i) キッコーマンしょうゆ (同上)

2回の平均 17.83g

##### ii) ヤマサしょうゆ (同上)

2回の平均 17.94g

さきの実験と比べてみると、だいたいよく合うと思われる。したがって、この方法は、これらの有機物と共存する塩素の定量に、簡易であるが正確な結果を与えるものと考えられる。

## II 有機化合物中に成分として存在する塩素の定量法

a もとよりこれには、いろいろな機器を用いる精密な方法も多く考案されているが、しかし、上記の方法もある程度用いられ得るのではないかという見込みのもとに、いくつかの物質についての実験を行なってみた。

b 有機塩基に、塩酸塩としてついている塩素の定量に応用する。

試料として、パラアミノフェノール塩酸塩

HO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-HCl (分子量145.5) およびパラアニシジン塩酸塩 CH<sub>3</sub>O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>-HCl (分子量159.6) をとった。

これらをそれぞれ約0.15g を精秤してとり、前同様の方法で処理した。これらは本体は分解しないこともあるが、塩化水素が遊離されるから測定可能である。

### c 結果の検討

パラアミノフェノールについて

塩素のグラム原子数

試料	計算値	実験値	誤差%
0.1570g	0.1080	0.1078	-0.19
0.1670g	0.1153	0.1165	+1.0

パラアニシジンについて

塩素のグラム原子数

試料	計算値	実験値	誤差%
0.1690g	0.1059	0.1057	-0.19
0.1899g	0.1190	0.1200	+0.84

また異なる実験者の手による結果についてもつぎのようである。

パラアミノフェノールについて

塩素のグラム原子数

試料	計算値	実験値	誤差%
0.1418g	0.3455	0.3454	-0.03
0.1416g	0.3450	0.3482	+0.93

パラアニシジンについて

塩素のグラム原子数

試料	計算値	実験値	誤差%
0.1676g	0.3724	0.3723	-0.03
0.1616g	0.3590	0.3589	-0.03

結果はおおむね良好であって、この方法が適用できることを示している。

### d 有機化合物の分子中に含まれる塩素の定量へ応用する

試料として、ベンゼン環に塩素のついているもの、つぎの5種をとってみた。

1. 2,4-ジクロロフェノキシ酢酸  
(Cl)<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-O-CH<sub>2</sub>-COOH
2. パラジクロロベンゼン (パラゾール)  
Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Cl
3. ジクロロジフェニルトリクロロエタン (DDT)  
(Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: CH-C≡(Cl)<sub>3</sub>
4. 2,6-ジクロロフェノール  
(Cl)<sub>2</sub>: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-OH
5. オーソクロロ安息酸  
Cl-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH

これらの試料について、前同様の方法で処理した。

### e 結果の検討

1. の試料については、分解が完全には行なわれず、つねに実験値が計算値より10%程度低く出て、この方法は適用できない。

2. の試料については、この物質が、融点53℃であり、かつ昇華性が大きいので、加熱中に蒸散して実験不可能であった。

3. の試料はまったく分解せず、4. および5. の試料は一部分解するにとどまり、いずれもこの方法では定量できない。

以上のように、ベンゼン環についている塩素の定量には、この方法は適用できず、また昇華性の大きいものも、実験不可能であることがわかった。